

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

(2)
昭和49年5月24日

特許庁長官 青 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

樹型ブロック共重合体の製造法

2. 発明者

クラシオン パツ
岡山県倉敷市油津 1 6 2 5

中 島 俊 秀 (ほか1名)

3. 特許出願人

倉敷市油津1621番地
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 仙 石 襄

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 ク ラ レ 内
電話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) カ 理 士 本 多 堅



①特開昭 50-150793

④公開日 昭50.(1975)12.3

②特願昭 49-58445

②出願日 昭49.(1974)5.24

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

7188 45

7342 45

7058 54

⑤日本分類

26B/D1

26B/A1

94 H0

⑤Int.Cl²

C08F293/00

C08F 2/00F

A61F 1/00

明 細 書

1. 発明の名称

樹型ブロック共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

片末端に水酸基又はアミノ基を1個有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートと、分子内に重合性二重結合を有する炭化水素化合物とを反応させることにより得られた、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと親水性単量体とを共重合させることを特徴とする樹型ブロック共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートブロックと親水性重合体ブロックとからなる樹型ブロック共重合体の製造法に関する。更に詳しくは片末端に水酸基又はアミノ基を1個有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートと、分子内に重合性二重結合を

有する炭化水素化合物との反応により得られた、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと親水性単量体とを共重合させることを特徴とする樹型ブロック共重合体の製造法に関する。

親水性かつ水不溶性とした重合体、たとえばヒドロキシ-又はアルコキシ-アルキル(メタ)アクリレート類(以下、メタクリレート、アクリレートを総称して(メタ)アクリレートと略称する)、アミノ-又はアルキルアミノ-アルキル(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド類、N-アルキルアクリルアミド類、N-ヒドロキシアルキルメタクリルアミド類、N-ヒドロキシアルキルアクリルアミド類、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、メタクリル酸、アクリル酸などを含む重合体および共重合

体、更には共重合、架橋などの方法で不溶化処理することによつて変性されたポリビニルアルコール系重合体などは、吸水し、膨潤した状態で使用された時、特に生体組織との親和性が高いため、しばしば医用材料として用いられている。

特に該親水性樹脂は、各種カテーテル類、医用チューブ類、人工臓器、コンタクトレンズ、血液透析膜などの医用材料、あるいはクロマトグラフ用ゲルとしての用途が開発されつつある。しかし従来の親水性樹脂は含水時の強度が低いことが実用上大きな障害となつている場合が多い。従来よりこの点を改良するための研究が行なわれているが、充分な成果は得られていない。この点に鑑み、本発明者らは親水性重合体の主鎖に、ある範囲の鎖長を有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレート鎖の側鎖を適当に導入して樹型ブロック共重合体とすることにより、親水性重合体の好ましい性質を保持し、とくに抗凝血性などは一層向上し、かつ著しく向上した機械的強度を有

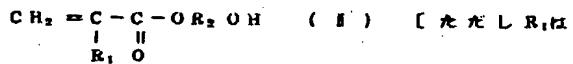
し、また成型性の良い樹型ブロック共重合体を得ることができることを見出し、本発明に至つた。該樹型ブロック共重合体は親水性ブロックおよび疎水性ブロックの二相構造よりなり、水中膨潤時の吸水率が5倍以上、好ましくは10倍以上のヒドロゲルで、上記医用材料その他、親水性樹脂の用途に有用である。なおここで吸水率は次式で定着される。

$$\text{吸水率} = \frac{\text{含水重合体重量} - \text{乾燥重合体重量}}{\text{乾燥重合体重量}} \times 100 (\%)$$

本発明の樹型ブロック共重合体は、その骨格が

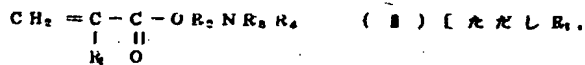
$$-Am-Bn- (m, n \text{ は整数}) \quad (I)$$

で表わされるビニル共重合体で、ここでAは上記親水性重合体を与える単量体単位であり、とくに医用材料として適ましくは一般式

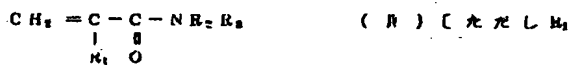


水素又はメチル基、R₂はアルキレン基または $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_f-$ 基 (ただしfは1~80の整数) である】で表わされる単量体

群、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど；あるいは一般式

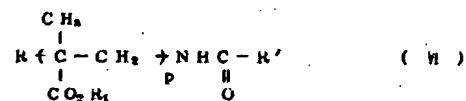
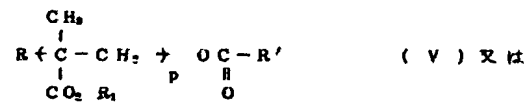


R₂は(II)におけるR₁、R₂と同じ、R₃、R₄は水素、又はアルキル基で、該アルキル基は水酸基、アミノ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基などの活性置換基を有してもよい】で表わされる単量体群、たとえばアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど；あるいは一般式



は(II)におけるR₁と同じで、R₂、R₃は(II)におけるR₁、R₂と同じである】で表わされる単量体群、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド類、N-アルキルメタクリルアミド類、N-ヒドロキシアルキルアクリルアミド類、N-ヒドロキシア

ルキルメタクリルアミド類など；あるいはN-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-アクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミドなどの単量体群から選択される一種又は二種以上の単量体単位を意味し、Bは片末端に重合性二重結合を有する、アルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレート、即ち一般式



【ただしRは本発明におけるアルキルメタクリレートの重合の停止反応で末端に生成する基で、通常水素、アルキル基又は重合性のないアルケニル基であり、R₁は炭素数2ないし18のアル

キル基で、芳香族又は脂環式化合物で置換されていてもよい。また R' は重合性二重結合を有するアルケニル基たとえば $\text{—C}=\text{CH}_2$, $\text{—C}=\text{CH}_2$ $\begin{smallmatrix} \text{H} & \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

などを示し、p は 10 ~ 1000 の整数である) で表わされるポリアルキルメタクリレートを示す。

一般式 (I) で表わされる樹型ブロック共重合体が親水性を保ち、しかも機械的強度が親水性単量体のみの線状重合体に比べて向上しているため、かつ取扱い容易な柔軟性、可撓性を有しているためには、側鎖を形成する B 成分即ちポリアルキルメタクリレートブロックが機械的強度が低く、かつ適当なガラス転移温度を有することが重要である。即ち該親水性ポリアルキルメタクリレートブロックは、生成する樹型ブロック共重合体の物理的性質が実用上最適となるように選択されるべきであり、具体的には吸水性膨潤した状態で用いられても形態を保持し、かつ十分な強度を保つために B 成分は親水性で、

かつ B 成分のみからなる単量重合体の機械的強度が高いものであることが望ましい。又樹型ブロック共重合体が取扱いやすい柔軟性及び可撓性を保ち、かつ十分な耐衝撃性を保つためには B 成分は単量重合体としてのガラス転移温度が室温付近又はそれ以下であることが望ましい。このような目的から選択されるアルキルメタクリレートとしてはそのアルキル基の炭素数が 2 ないし 18 の範囲内にあることが望ましい。具体的にはエチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、セチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメチルメタクリレートなどが、A 成分となるべき親水性単量体の種類および目的とする樹型ブロック共重合体生成物の物性に依じて選択される。たとえば A 成分がヒドロキシエチルメタクリレートのようにガラス転移温度が高い場合は、B 成分となるべき単量体としては、ガラス転移温度の低い重合体を与えるヘキシルメタクリレート、

オクチルメタクリレートなどが適当であり、A 成分がヒドロキシエチルメタクリレートやヒドロキシプロピルメタクリレートなどのようにガラス転移温度が低い場合には、B 成分となるべき単量体としてはガラス転移温度の高い重合体を与えるエチルメタクリレートなどが適当である。また該ポリアルキルメタクリレートの数平均分子量は 1000 ~ 100000 の範囲内であるべきである。もし分子量が 1000 未満である場合には補強効果が少なく、またポリアルキルメタクリレートの親水性主鎖に対する使用量あたりの共重合体の平均吸水率の低下が大きくなる。一方、ポリアルキルメタクリレートの分子量が 100000 を超える場合にはポリアルキルメタクリレートの親水性主鎖に対する使用量あたりの補強効果が小さくなる。

一般式 (V) 又は (VI) で表わされる、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートは、本発明によれば、片末端に 1 個の水酸基又はアミノ基を有するポリアルキルメ

タクリレートから比較的容易に合成することができる。例えば片末端に 1 個の水酸基を有するポリアルキルメタクリレートを得るためには、Pall 他 (ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス、C、2 巻、225 頁 (1968 年)) の方法に準じて過酸化水素又は過酸化水素と第 1 鉄塩もしくは第 2 鉄塩とからなるレッドクス系を開始剤とし、水中で重合する方法が適当であり、片末端に 1 個のアミノ基を導入するには例えばヒドロキシルアミンあるいはヒドラジンと第 1 鉄塩のレッドクス系が有効な開始剤である。これらの方法でアルキルメタクリレート系を重合するときは連鎖移動反応が少なく、又特に二重結合の α 位にメチル基が存在するため、重合停止が不均化反応によつて進むので一般に片末端に 1 個の開始断片を有する重合体を得られることが知られている。(大津、高分子の合成 (I)、65 ページ、化学同人 (1968 年) 参照)

このようにして得られる片末端に 1 個の水酸

基又はアミノ基を有するポリアルキルメタクリレートとビリジン又はヘキサメチルホスホルアミドに溶解し、重合性二重結合を有する酸化化合物、たとえばアクリル酸クロライド又はメタクリル酸クロライドなどを水酸基又はアミノ基に対して大過剰すなわちモル数で10~100倍量加え、窒素雰囲気下で40~70℃、望ましくは50~60℃で1~5時間、望ましくは2~8時間撹拌することにより、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートを付与することができる。この反応温度及び反応時間は転化率を高くし、かつ反応中の重合や好ましくない副反応を抑制することができる範囲内に選択することが要である。

片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートを得るためには、たとえば、特開第47-21486号に示されているようなアニオン重合による方法もあるが、アルキルメタクリレートにおいては、本発明において採用した方法を用いることが最も容易であり、し

かも重合中の連鎖移動や生体ラジカルの再結合によつて両末端に水酸基又はアミノ基を有する重合体が生成することを防止できる利点がある。

このようにして得られる、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと、親水性単量体との共重合は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などにより、一段のラジカル開始剤、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、レーチルパーオクトエート、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを開始剤として行なわれる。溶液重合の際の溶媒としては、原料および生成物の両者を溶解する溶媒としてジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミドなどが適当である。

該簡型ブロック共重合体中のアルキルメタクリレート単位の割合は重量基準で5%以上80%以下、好ましくは70%以下が適当であり、もつとも好ましくは10~60%である。すな

わち、共重合体中のポリアルキルメタクリレート含有量が5%以上で効果が明瞭になり、10~60%で含水時の増度が著しく増大し、吸水率の低下も少なく、生体との親和性も良好である。抗凝血性もこの範囲のポリアルキルメタクリレート含有量の時顯著に改良される。ポリアルキルメタクリレート含有量が80%を超えると吸水率および生体親和性、特に抗凝血性が低下し好ましくない。

本発明の簡型ブロック共重合体はその吸水率を5%以下に低下させない範囲でA・B両成分以外の適当な単量体を含んでいても差し支えない。この第三の単量体または単量体混合物は共重合体が乾燥した場合の機械的安定性の向上や共重合体の透明性改良などの目的で導入されるものであつて使用し得る単量体の例をあげればメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類；メトキシエチル(メタ)

アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルエーテル、ビニルエステルおよびブタジエン、イソブレンなどのジエン系単量体などがある。又、とくに塊状重合で直ちに成形物を製造する場合は共重合反応の際、二官能性単量体たとえばジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスアクリルアミド、ビスメタクリルアミドなどを少量、望ましくは0.1~2%添加するのが物性上好ましい。

本発明によつて得られる、本質的に親水性重合体ブロックと、疎水性アルキルメタクリレートブロックとから成る簡型ブロック共重合体の成形物は親水性単量体のみから成る重合体と同様透明であり、しかも該重合体比べて更に改良された生体親和性特にすぐれた抗血栓凝固性を示し、親水性重合体として望ましい吸水率を

保ちながらしかもより高い機械的強度を有し、かつ収縮し得る柔軟性、可塑性、耐衝撃性を付与することができる。これに対し、親水性単量体とアルキルメタクリレートなど親水性単量体との鎖状ランダム共重合体及び両単量体の単重合体の混合物は生体親和性及び機械的強度が劣り、とくに前者は相溶性がないために相分離を起し、均一透明になりえない。

本発明の簡型ブロック共重合体は鎖状重合で低級成形物を得る物、特に可塑性でかつ成形性が良いため、プレス成形、押出成形、射出成形で加工されるか、あるいは溶液から凍結法で成形され、用途に応じてフィルム状、シート状、板状、管状、糸状、粒状など適宜の形状を有することができる。特に生体親和性が高く、可塑性を有することのできる特徴を生かして生体組織あるいは血液と接触する部分の医用材料たとえばコンタクトレンズ用素材、人工臓器用素材、血管カテーテル、体外血液循環回路用チューブ膜、子宮内用具、血液透析膜、臓器透過膜、臓器床

などの歯科材料、更には非医用材料として体外濾過膜、クロマトグラフ用ゲルなどとして用いることができる。とくに該共重合体は一版式(1)におけるA、B両成分の割合せによつて既存の金熱鍍又はプラスタック製の膜板用器具と同程度の硬さあるいは軟さ及び該器具に対する接着性を付与することができるので、これらの器具の表面に接着して用いることもできる。

次に実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1

ドシタル酸ナトリウム5gを含む水50ml中にブタジエンメタクリレート50gを乳化させ、85多過酸化水素2.7g及び硫酸第一鉄アンモニウム(モール比)4gを加えて溶液中80℃で10時間加熱し、数平均分子量 8.1×10^5 のポリブタジエンメタクリレートを得た。充分乾燥した該重合体5gをピリジン20mlに溶解し、メタクリル酸クロライド1gを加えて溶液中50℃で8時間加熱し、反応終極をメタノールに加

えて反応生成物を沈澱として回収した。回収率は67%であつた。該反応生成物2.46gとヒドロキシエチルメタクリレート1.28gとをジメチルホルムアミド14mlに溶解し、ジソプロピルパーオキシジカーボネートの50多ヘキサン溶液0.02gを加えて溶液中、ガラス封管で60℃、22時間重合を行ない反応溶液をベンゼン/ヘキサン(1:1)混合液に加えて共重合体を沈澱として得た。該共重合体は核磁気共鳴スペクトルからブタジエンメタクリレート単位56%重量を含有し、かつゲルパーミエーションクロマトグラフにおいて単一ピークを示した。該共重合体はジメチルホルムアミド溶液から凍結法によつて無色透明の均一なフィルムを与え、そのガラス転移温度は85℃、吸水率は26%であり、電子顕微鏡によつてヒドロキシエチルメタクリレートが連続相、ブタジエンメタクリレートが分散相、ブタジエンメタクリレートが直径100~1000Åの分散相をなすミクロ構造を有していることがわかつた。比較のためヒドロキシエチルメタクリレートと

ブタジエンメタクリレートの単重合体をジメチルホルムアミド溶液として混合した凍結法によつて製膜すると、相分離した不均一なフィルムとなつた。

実施例 2

実施例1と同様に得られた、片末端に水酸基を有するポリオクタジエンメタクリレートと、メタクリル酸クロライドとをピリジン中で反応させ、片末端に官能性二重結合を有するポリオクタジエンメタクリレートを合成した。該重合体とヒドロキシエチルメタクリレートを重量比1:2となるように混合してジメチルホルムアミドに溶解し、ジソプロピルパーオキシジカーボネートを開始剤として重合し、収率85%で共重合体を得た。該重合体をベンゼンで抽出してベンゼン可溶部を除き、オクタジエンメタクリレート単位20%重量を含む共重合体を得た。該共重合体をジメチルホルムアミド溶液から凍結法によつて製膜すると無色透明のフィルムが得られた。該フィルムのガラス転移温度は25℃、

吸水率は25%、平衡含水時の引張り強度は5 kg/cmであつた。

実施例 8

数平均分子重 85×10^4 の、片末端に水酸基を有するポリドデシルメタクリレート20gと、メタクリル酸クロライド4gとをヘキサメチルホルムアミド70cc中で50℃、8時間反応させて片末端にメタクリル基を有するポリドデシルメタクリレートを合成した。該重合体とヒドロキシエチルメタクリレートを重量比1:1で混合してジメチルホルムアミドに溶解し、ジソプロピルパーオキシジカーボネートを開始剤として60℃で18時間重合し、得られた共重合体をベンゼンで抽出してベンゼン可溶部を導いた。ベンゼン不溶部はドデシルメタクリレート単位52%程度を含んでいた。該共重合体をジメチルホルムアミド溶液から製膜し、ガラス板移植温度20℃、吸水率が20%、平衡含水時の引張り強度が1.5 kg/cmの透明フィルムを得た。同様にしてヒドロキシエチルメタクリ

レートのみを単独重合して製膜して得たフィルムの吸水率は65%、平衡含水時の引張り強度は8.4 kg/cmであつた。

実施例 4

実施例1~3で得た各種簡型ブロック共重合体、比較のためのヒドロキシエチルメタクリレートとブチルメタクリレートの無秩序ランダム共重合体及びポリヒドロキシエチルメタクリレートのそれぞれのフィルム各4枚ずつを試験片として時計皿に入れ、37℃の恒温槽に置いた。各試験片上に新鮮な犬のACD血液を0.25mlずつのせ、さらに0.1モル/lの塩化カルシウム水溶液0.025mlをそれぞれに加えて凝血を開始させ、適当な時間間隔で凝血塊を取り出して水洗し、ホルマリンで固定して再び水洗し、水分を除いて秤量し、凝血塊の重量をガラス板上での凝血膜重量に対する百分率として時間に対して記録した。

表1に示すように本発明で得られた簡型ブロック共重合体フィルムはとくにすぐれた抗凝血

性を示した。

表 1 各種重合体の抗凝血性試験結果

試 料	塩化カルシウム添加血液 凝縮9分後の凝血率(%)
ガラス(2)	100%
医用シリコン(2)	50
ポリ(ヒドロキシエチル メタクリレート)(PHEMA)	60
HEMA/BMA鎖状共重合体(8)	88
実施例1で得られた共重合体	45
実施例2で得られた共重合体	40
実施例8で得られた共重合体	48

1) ガラス板上の凝血膜重量に対する百分率

2) ガラス及び医用シリコンは比較のために用いた

3) HEMA:ヒドロキシエチルメタクリレート

BMA:ブチルメタクリレート

実施例 5

実施例1と同様にして得られた、片末端に活性二重結合を有するポリブチルメタクリレ-

ートと、ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体(仕込重量比1:2)のジメチルホルムアミド溶液に、あらかじめ重クロム酸ナトリウム/硫酸で表面処理したポリエチレン凝血管カテーテルを浸漬し、風乾後100℃で2時間熱処理したものは、表面が簡型ブロック共重合体で完全に被覆されており、犬の頸静脈内に挿入して1時間以上血栓が生じなかつた。これに対し、未処理のポリエチレン凝血管カテーテルは同一条件でその表面に顕著な血栓生成が認められた。

特許出願人 株式会社 クラレ

代 理 人 弁 理 士 本 多 隆

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

クラレ株式会社
岡山県倉敷市西津 1660

代表取締役
高倉孝一

特開 昭50-150793 (7)

手続補正書 (自発)

昭和49年7月12日

特許庁 審判部長 殿

1. 事件の表示

特開昭49-58445号

2. 発明の名称

樹脂ブロック共重合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市西津1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙石 襄

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 クラレ 内
電話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) 弁護士 本 多 堅

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の

6. 補正の内容

(1) 明細書第8頁第5～6行目「……として用いられている。特に該親水性樹脂は、」を「……として用いられ、特に該親水性樹脂は、」に訂正する。

(2) 明細書第4頁第9行目

「
$$\text{吸水率} = \frac{\text{含水重合体重量} - \text{絶乾重合体重量}}{\text{絶乾重合体重量}} \times 100\%$$
」を

「
$$\text{吸水率} = \frac{\text{含水重合体重量} - \text{絶乾重合体重量}}{\text{絶乾重合体重量}} \times 100\%$$
」に

訂正する。

(3) 明細書第10頁第6行目「……1968年」の方法に準じて」を「1968年」の方法に準じて」に訂正する。

(4) 明細書第12頁第7行目「……一般の」を「……一般の」に訂正する。

(5) 明細書第18頁第2行目「……混合した遠隔法に」を「……混合し遠隔法に」に訂正する。

以上

手続補正書 (自発)

昭和49年11月22日

特許庁 審判部長 殿

1. 事件の表示

特開昭49-58445号

2. 発明の名称

樹脂ブロック共重合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市西津1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙石 襄

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 クラレ 内
電話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) 弁護士 本 多 堅

5. 補正の対象

明細書の「発明の名称」の欄及び、明細書の「発明の名称」「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書の発明の名称の欄

「膨潤ブロック共重合体の製造法」を「膨潤ブロック共重合体よりなるヒドロゲル用基材」に訂正する。

(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

(イ) 明細書第1頁第17行目、「共重合体の製造法-----」を「共重合体よりなるヒドロゲル用基材（吸水し膨潤した状態で使用する高分子材料）」に訂正する。

(ロ) 明細書第2頁第8～4行目「-----を共重合させることを特徴とする膨潤ブロック共重合体の製造法」を「-----の膨潤ブロック共重合体よりなるヒドロゲル用基材」に訂正する。

(ハ) 明細書第3頁第1行目「-----更には共重合、」を「-----更にはアセタール化、共重合、」に訂正する。

(ニ) 明細書第3頁第4行目「使用された時-----」を「（ヒドロゲルとして）使用された時、-----」に訂正する。

時のいずれにおいても取扱の容易な柔軟性、-----」に訂正する。

(ウ) 明細書第15頁第8行目「-----できる。これに対し、」を「できるのでヒドロゲル基材として特に好適である。これに対し、」に訂正する。

(エ) 明細書第15頁第19行目「-----カテーテル、体外血液」を「カテーテル、カニューレ、シヤント管、体外血液」に訂正する。

(オ) 明細書第16頁第1行目「-----歯科材料、更には」を「歯科材料などに好適であり、更には」に訂正する。

(カ) 明細書第16頁第2行目「-----として用い」を「-----としても用い」に訂正する。

(キ) 明細書第22頁第1行目「-----アクリレート共重合」を「-----アクリレートの膨潤ブロック共重合」に訂正する。

(8) 明細書の「特許請求の範囲の欄」

別紙のとおり

(4) 図書の「発明の名称」の欄

(イ) 明細書第3頁第5～6行目「-----用いられている。特に該親水性樹脂は、」を「-----用いられ、特に」に訂正する。

(ロ) 明細書第4頁第8行目「-----定着される」を「-----定着される」に訂正する。

(ハ) 明細書第9頁第1行目「オクタルメタクリレートなどが-----」を「オクタルメタクリレート、ドデシルメタクリレートなどが-----」に訂正する。

(ニ) 明細書第14頁第41行目「ビスアクリルアミド、」を「ビスアクリルアミド類、」に訂正する。

(ホ) 明細書第14頁第12行目「ビスメタクリルアミドなど-----」を「ビスメタクリルアミド類など-----」に訂正する。

(ヘ) 明細書第14頁第17行目「成形物は親水性単量体-----」を「成形物は吸水時においても親水性単量体-----」に訂正する。

(ニ) 明細書第18頁第2行目「かつ取扱の容易な柔軟性-----」を「かつ乾燥時及び吸水

別紙のとおり

特開 昭50-150793(9)

(2,000円)

(内正) 特 許 願

昭和49年5月24日

特許庁長官 齊藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

ポリプロピレン共重合体よりなるヒドロゲル
用基材

2. 発明者

岡山県倉敷市瀬津1625
中島 俊 秀 (ほか1名)

3. 特許出願人

倉敷市西津1621番地
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 仙 石 襄

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 ク ラ レ 内
電話 東京 03(271)1321(代表)
(6747) 弁護士 本 多 堅



2. 特許請求の範囲

片末端に水酸基又はアミノ基を1個有し、かつアルキル基の炭素数が2ないし18のポリアルキルメタクリレートと、分子内に重合性二重結合を有する酸塩化物とを反応させることにより得られた、片末端に重合性二重結合を有するポリアルキルメタクリレートと親水性単量体との嵌合ブロック共重合体よりなるヒドロゲル用基材。

5. 添付書類の目録

(1) 副 本 1 通
(2) 明 細 書 1 通
(3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者

岡山県倉敷市瀬津1660

高 倉 孝 一